

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-273427

(43)Date of publication of application : 22.10.1993

(51)Int.Cl.

G02B 6/12
C23C 16/40
C23C 16/50
G02B 1/10

(21)Application number : 04-273410

(71)Applicant : CARL ZEISS:FA
F HOFFMANN LA ROCHE AG

(22)Date of filing : 18.09.1992

(72)Inventor : HEMING MARTIN
HOCHHAUS ROLAND
KERSTEN RALF
KRAUSE DIETER
OTTO JUERGEN
PAQUET VOLKER
SEGNER JOHANNES
FATTINGER CHRISTOF

(30)Priority

Priority number : 91 4130985

Priority date : 18.09.1991

Priority country : DE

92 4213454

24.04.1992

92 4228853

29.08.1992

DE

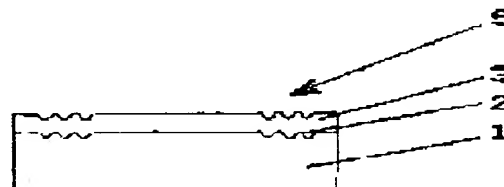
DE

(54) OPTICAL WAVEGUIDE HAVING SUBSTANTIALLY FLAT SUBSTRATE AND TREATMENT FOR ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical waveguide having a substantially flat substrate and a waveguide layer adhered to the substrate.

CONSTITUTION: The substrate 1 consists of a synthetic resin or a material having a high ratio of org. matter. Such constitution is advantageous in that the high refractive index the non-org. waveguide layer 3 conjugates with the properties of the material of the synthetic resin substrate, for example, high tension, moldability of plastic and thermoplastic plastic, photochemical structuring capability and various others.





特開平5-273427

48 公開日 平成5年 1993 10月22日

出願番号	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G01B 5/12	N	7036-2E		
	M	7036-2E		
G03C 15/40		7325-4E		
15/50		7325-4E		
G01B 1/10	Z	7820-2E		

審査請求 未請求 請求項の数61 (全13頁)

(21)出願番号 特願平4-273410
 (22)出願日 平成4年(1992)9月18日
 (31)優先権主張番号 P4130985 5
 (32)優先日 1991年9月18日
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31)優先権主張番号 P4213454 4
 (32)優先日 1992年4月24日
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31)優先権主張番号 P4228853 3
 (32)優先日 1992年8月29日
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(71)出願人 591004869
 カール・ゼイス・ステフツング
 CARL-ZEISS-STIFTUNG
 ドイツ連邦共和国、ゲー7920、ハイ
 デンハイム、アン、デル、ブレンツ(番地
 なし)
 (72)発明者 マルティン・ヘミング
 ドイツ連邦共和国、6501 ソウルハイ
 ム、アセルヴェーグ2
 (72)発明者 ローランド・ホッフハース
 ドイツ連邦共和国、6500 マインツ
 21、キルヒガッセ 37
 (74)代理人 弁理士 米原 正章 (外2名)

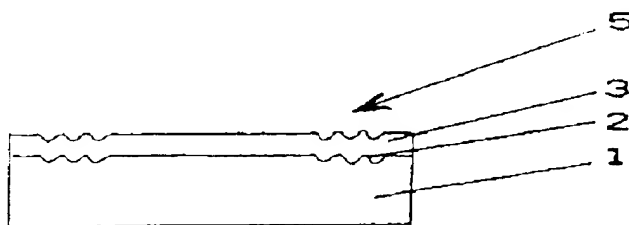
最終頁に続く

(54)【発明の名称】実質的に平坦な基板を備えた光導波体とその製作のための処理法

(57)【要約】

【目的】 実質的に平坦な基板(1)と基板に付着した導波体層(3)とを備えた光導波体が開示されている。

【構成】 発明は基板が合成樹脂または有機物割合の高い材料から成ることにある。このことは非有機導波体層の高い屈折率が合成樹脂基板の材料の性質と、例えば高張力、プラスチックそして熱可塑性プラスチックの成形性、光化学的構造化能力、そしてその他諸々と結合するという利点を持っている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板(1)が合成樹脂または有機物割合の高い材料からなることで特徴づけられる、実質的に平坦な基板と基板に付着された非有機導波体層とを備えた光導波体。

【請求項2】 合成樹脂がプラスチックまたは熱可塑性プラスチック成形によって構成されるということで特徴づけられる、請求項1による導波体。

【請求項3】 合成樹脂が光化学的手段によって構成されることで特徴づけられる、請求項1による導波体。

【請求項4】 合成樹脂の屈折率が光化学的に変えられることで特徴づけられる、請求項1による導波体。

【請求項5】 合成樹脂がポリカーボネート、PMMA、ポリイミド、またはポリエステルであるということで特徴づけられる、請求項1-4の少なくとも一つによる導波体。

【請求項6】 基板(1)が合成樹脂フィルムであることで特徴づけられる、請求項1-5の少なくとも一つによる導波体。

【請求項7】 有機物割合の高い材料がORMOCERからなることで特徴づけられる、請求項1による導波体。

【請求項8】 基板(1)が非有機または有機材料のバックリングプレートまたはバックリングフィルムに付着されることで特徴づけられる、請求項1-7の少なくとも一つによる導波体。

【請求項9】 バックリングプレートまたはフィルムのない基板(1)の厚さは20 μ mと2mmの間であり、好ましくは500 μ m以下であり、そしてバックリングプレートまたはフィルムを付着した基板(1)の厚さは0.1と50 μ mの間であり、好ましくは0.5と20 μ mの間であることで特徴づけられる、請求項1-8の少なくとも一つによる導波体。

【請求項10】 非有機導波体層(3)がTiO₂、TiO₂とSiO₂との混合物、ZnO、Nb₂O₅、Si₃N₄、Ta₂O₅、HfO₂、またはGeO₂からなることで特徴づけられる、請求項1-9の少なくとも一つによる導波体。

【請求項11】 <10 dB/cmの減衰を呈することで特徴づけられる、請求項1-10の少なくとも一つによる導波体。

【請求項12】 <5 dB/cm、特に <3 dB/cmの減衰を呈することで特徴づけられる、請求項11による導波体。

【請求項13】 少なくとも一つの光回折格子(2)が基板表面上にまたは基板(1)と導波体(3)との間に与えられていることで特徴づけられる、請求項1-12の少なくとも一つによる導波体。

【請求項14】 光回折格子(2)は微細浮き彫り格子であることで特徴づけられる、請求項13による導波

体。

【請求項15】 光回折格子(2)は基板表面に浮き出されていることで特徴づけられている、請求項14による導波体。

【請求項16】 光回折格子(2)は屈折率格子であるということで特徴づけられる、請求項13による導波体。

【請求項17】 光回折格子(2)は光化学的处理によって製作されることで特徴づけられる、請求項14または16による導波体。

【請求項18】 光回折格子(2)は多回折、特に2回折格子であることで特徴づけられる、請求項13-17の少なくとも一つによる導波体。

【請求項19】 光回折格子(2)が固体表面に形成されることで特徴づけられる、請求項13-18の少なくとも一つによる導波体。

【請求項20】 光回折格子(2)が500から5000 λ 、mmの総密度とそして1から50nmの、好ましくは2から10nmの構造深さを呈することで特徴づけられる、請求項13-19の少なくとも一つによる導波体。

【請求項21】 少なくとも一つの間層(6)が基板(1)と導波体層(3)との間に与えられることで特徴づけられる、請求項1-20の少なくとも一つによる導波体。

【請求項22】 中間層の材料の屈折率が基板材料の屈折率よりも小さいかまたは等しいことで特徴づけられる、請求項21による導波体。

【請求項23】 中間層(6)は <3 nm、好ましくは <1.5 nmの表面粗さを呈することで特徴づけられる、請求項21または22による導波体。

【請求項24】 格子構造(2)の変調深さが中間層(6)によって減じられることで特徴づけられる、請求項21-23の少なくとも一つによる導波体。

【請求項25】 光回折格子(2)の望ましい程度の回折効率が整えられるように中間層(6)の厚さが決められることで特徴づけられる、請求項24による導波体。

【請求項26】 中間層(6)の厚さが浮き出しによって得られた格子構造(2)の深さの少なくとも0.1倍そして大きくても50倍であることで特徴づけられる、請求項25による導波体。

【請求項27】 中間層(6)がSiO₂から成ることで特徴づけられる、請求項21-26の少なくとも一つによる導波体。

【請求項28】 中間層が有機材料または有機物割合の高い材料から成ることで特徴づけられる、請求項21-26の少なくとも一つによる導波体。

【請求項29】 接着促進層が有機層と非有機層との間に与えられることで特徴づけられる、請求項1-28の少なくとも一つによる導波体。

【請求項3.1】 接着促進層が(1)の(1)から成ることによって特徴づけられる、請求項3.0による導波体。

【請求項3.1】 導波体(3)に対し出発材料のプラスチックからエネルギー粒子の衝突に対して有機バッシンゲを保護する保護層(7)が導波体層(3)と有機バッシンゲと間に与えられることと特徴づけられる。請求項1—3.0の少なくとも一つによる導波体。

【請求項3.1】 保護層(7)が(1)の(1)から成ることによって特徴づけられる、請求項3.1による導波体。

【請求項3.0】 中間層(6)が同時に接着促進と保護の層(7)であることと特徴づけられる。請求項2.1—3.2の少なくとも一つによる導波体。

【請求項3.4】 導波体(3)の表面が非有機材料または有機材料のカーボン層(8)によってカバーされることと特徴づけられる、請求項1—3.3の少なくとも一つによる導波体。

【請求項3.5】 カーボン層(8)が(1)の(1)から成ることによって特徴づけられる、請求項3.4による導波体。

【請求項3.5】 (1)の(1)が多孔性であることと特徴づけられる、請求項3.5による導波体。

【請求項3.7】 カーボン層(8)が合成樹脂、特にポリエチレンから成ることと特徴づけられる、請求項3.4による導波体。

【請求項3.5】 基板表面の光導波体構造が平坦な光導波体として製作されることと特徴づけられる、請求項1—3.7の少なくとも一つによる導波体。

【請求項3.9】 基板表面の光導波体構造が光帯状導波体として製作されることと特徴づけられる、請求項1—3.7の少なくとも一つによる導波体。

【請求項4.0】 基板表面の、または基板(1)と導波体層(3)との間の少なくとも一つの層の、または導波体層(3)の、またはカーボン層(8)の屈折率の変調または微細な浮き彫り構造によるトラップに沿って導波が限定されることと特徴づけられる、請求項3.4による導波体。

【請求項4.1】 単一モード導波体であることと特徴づけられる、請求項1—4.0の少なくとも一つによる導波体。

【請求項4.1】 合成樹脂基板または有機物割合の高い物質が基板として使用され、そして合成樹脂基板は70—250℃の温度に加熱され、そして有機物割合の高い基板は70—300℃の温度に加熱され、そして非有機導波体層が(1)の(1)処理法によって基板に付着されることと特徴づけられる、非有機導波体層が実質的に平坦な基板に付着される光導波体の製作のための処理法。

【請求項4.3】 導波体(3)の付着に先行して少なくとも一つの光回折格子を備えた基板を与えることと特徴づけられる、請求項4.0による処理法。

【請求項4.4】 光回折格子が基板表面への形成処理法によって浮き出されることと特徴づけられる、請求項4.

0による処理法。

【請求項4.5】 熱可塑性プラスチック材料が基板として使用され、そして光回折格子がホットスタンピングによって形成されることと特徴づけられる、請求項4.4による処理法。

【請求項4.6】 合成樹脂フィルムが基板として使用され、そして光回折格子が連続ロール浮き出し処理法によって合成樹脂フィルムの表面に製作されることと特徴づけられる、請求項4.0による処理法。

【請求項4.7】 光化学的処理法によって光回折格子を製作することと特徴づけられる、請求項4.0による処理法。

【請求項4.7】 基板表面をフラットにするためにまたは光回折格子の回折効率の程度を調節するために導波体層の付着に先行して少なくとも一つの中間層が基板表面に付着されることと特徴づけられる、請求項4.0—4.7の少なくとも一つによる処理法。

【請求項4.8】 中間層がデポジションまたは遠心処理法によって付着されることと特徴づけられる、請求項4.8による処理法。

【請求項5.0】 中間層がPVDの処理法、特にPVDの処理法によって付着されることと特徴づけられる、請求項4.8による処理法。

【請求項5.1】 被覆段階の前または後で、中間層の厚さの調節のために、格子構造の回折効率または結合切断効率を測定することと特徴づけられる、請求項4.0—5.0の少なくとも一つによる処理法。

【請求項5.2】 化学的に両立し難い層間に接着促進層を配置することと特徴づけられる、請求項4.2—5.1の少なくとも一つによる処理法。

【請求項5.3】 非有機導波体層の付着に先行して、保護層が有機的バッシンゲに付着され、この保護層は有機バッシンゲを導波体層の出発材料のプラスチックからエネルギー粒子の衝突に対して保護することと特徴づけられる、請求項4.2—5.2の少なくとも一つによる処理法。

【請求項5.4】 プラスチックがマイク波によって励起されることと特徴づけられる、請求項4.0—5.3の少なくとも一つによる処理法。

【請求項5.5】 (1)の(1)処理法によって非有機導波体層を製作することと特徴づけられる、請求項4.2—5.4の少なくとも一つによる処理法。

【請求項5.6】 基板は導波体層の付着に先行して(1)の(1)の温度に加熱されることと特徴づけられる、請求項4.0—5.5の少なくとも一つによる処理法。

【請求項5.7】 平坦導波体(3)の帯状形成微細構造を製作するための微細浮き彫り格子はプラスチックまたは熱可塑性プラスチック成形によってまたは光化学的処理法によって形成されることと特徴づけられる、請求項4.0—5.6の少なくとも一つによる処理法。

【請求項5.8】 帯状導波体(3)の帯状形成微細構造を製作す

るための屈折率変調が光化学的处理法によって得られることで特徴づけられる。請求項42-56の少なくとも一つによる処理法。

【請求項59】 表面センサー、特にバイオセンサーのための光変換器として請求項1-58の少なくとも一つによる導波体の使用。

【請求項60】 光学的測定デバイスの成分として請求項1-58の少なくとも一つによる導波体の使用。

【請求項61】 光ネットワークの成分として請求項1-58の一つによる導波体の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は実質的に平坦な基板を備えた光導波体とその基板に付着された非有機的な導波体層とに関する。また、この発明は有機的な層が実質的に平坦な基板に付着された光導波体の製作のための処理法と、そのような導波体の利用とに関連している。

【0002】

【従来の技術】 種々の基板へ被覆を付着すること自体は知られており、被覆された基板の意図的な利用とその利用の仕方とに依存して被覆の光学的性質に対して非常に異なった要請が課せられている。

【0003】 複雑な表面構成の基板へ多層の光学的干渉被覆を付着するための処理法はDOSS, 833, 501において知られている。したがって、プラズマ強化の化学蒸着によって合成樹脂基板に数百層が付着され、そこでは有機金属結合が被覆のために利用されている。被覆方法は有機的割合が比較的に高い物質の干渉層を作り出し、それによって被覆段階での材料の選択において高い柔軟性が確保される。被覆の性質は、特に微細構造に関する性質は、いくつかの干渉層を備えたこのような基板は、例えばポリコブターパイロットのヘルメットの前面ひさしに採用されるという目的に対しては決定的に重要である。被覆は普通に現れる微細柱構造を呈するのではなく、この微細柱構造はガラス基板の被覆に対してのみ現れるという事実について記述されていることは真実である。にもかかわらず、微細柱構造の欠如は恐らく有機物割合が比較的に高い被覆に由来する。実質的に平坦な基板を備えた光導波体の製作を含んでいるDOSS, 833, 501には何も示唆されていない。

【0004】 DOSS4, 003, 405, 1は実質的に平坦な基板を備えた光導波体に関する如何なるヒントも欠いている。参照では反射層を形成するための干渉層を備えた被覆合成樹脂基板について記述しているが、合成樹脂はその低い熱的耐力容量のために非有機的基板、例えば、ガラス基板よりも適していないことを強く指摘している。

【0005】 干渉層を普通に備えた反射層または基板とは対照的に、例えば、表面センサー、即ちバイオセンサー、の光変換器として用いられる光導波体に要請される

条件ははるかに高い。特に、減衰率の低いそして屈折率の高い光導波体が望ましい。そのような導波体自体は知られているが、その場合には非有機的または有機的被覆を与えられたガラス基板が利用されている。非有機的な基板は、例えばガラスは、非常に高い温度まで加熱できるため微細柱構造の形成が広範囲に阻止されるという事実によってこれらの普通の導波体の低減衰率が可能になる。

【0006】 光学的に平坦な導波体は“Euro sensors” IV, 1990, Karlström & Karlströmで知られているが、その導波体はTa₂O₅から反応イオンプレーティングで製作されそしてTEOモードに対して1.1 dB/cmの損失でそしてTMOモードに対しては1.3 dB/cmの損失で2.2の屈折率を呈する。波長633 nmでの基板材料の損失の効果が開示されており、そこでは水晶（クォーツ）ガラスの層が最も損失が低い。この基板を使用すると、低いアーク電流では損失は低い(<4 dB/cm)が、明らかな柱構造で、環境条件に左右され易くなっている。緻密な層を得るために、アーク電流は高いレベルにされねばならないが、損失が増大される欠点がある。

【0007】 Lam, D. K. W., Opt., 23, 1984, 2744は水晶ガラスまたはシリコン上の基板温度220℃でのSiO₂/N₂導波体の製作を開示している。SiO₂/N₂の低損失は、約1.75の屈折率に対してのみ、即ち非有機的基板に対してのみ可能な付加的な処理をした後で、得られる。この付加的な処理は5 dB/cmの損失が1.5 dB/cmに減少されるところの付加的なO₂、レーザー処理を含んでいる。

【0008】 ゴルゲル技術によって製造され、約170 nmの厚さであり、屈折率1.74-1.90のガラス上のSiO₂-TiO₂の混合層から作られる導波体に対する応用の可能性がLukosa, W. et al., “Sensors and Actuators”, B1 (1990): 585-588そして592-596に記述されている。ゲル層は浮きだしているのでも格子を付着することができる。しかしながら、浮きだした後でゲル層は固められねばならないのでゲル層が縮みそのためその光学的性質が変化するという欠点がある。硬化処理に非常に高い温度が必要であるために層が結晶化しそのため高い屈折率の純粋なTiO₂は製造することができない。

【0009】 Heubler et al., Appl. Opt., 25, 1986, 1499では、ゾルゲル技術によって同様に製作されるところの導波体が記述されている。“Pyrex”ガラス上に設けられたSiO₂-TiO₂混合層は<1 dB/cmの損失であるが、高温（500℃）で加工されねばならない。

【0010】 光導波体に関するあらゆる刊行物において、SiO₂, Ta₂O₅、またはSiO₂-TiO₂層

10

20

30

40

50

の製作が、非有機的基板上に各場合毎に記述され、そこでは高い基板温度が採用されるか、または付加的な処理が行われねばならない。

【00012】普通の導波体の異なる欠点は、導波体層に関しては、例えば、光の組合切断の光学的格子に費用の掛かりない付着のために必要であるところのそれらの基板が正しく浮き出しできないことにある。そればかりでなく、公知の光導波体は脆弱でそのため切断または開けの処理をすることができない。

【00013】図1, S. patent 4, 749, 245は有機導波体層と合成樹脂の基板からなる平坦な基板上の光学光導波体を開示している。少なくとも有機高分子材料の一つの中間層が基板と導波体層との間にあることが必要である。この中間層の溶解性は導波体有機材料のそれとは異なっておりそしてその屈折率は低い。この導波体欠点は屈折率の制限範囲だけしか導波体層(最大1.7まで)として設立しないことであり、そして合成樹脂は普通湿気を吸収しないから変化する環境条件(湿気、温度)では導波体層は屈折率が不安定であることである。それ故に、開示された型の導波体は表面センサー技術に対しては不適當である(例えば、R. Reuter, et al., APL 52, p. 773 (1988))を参照)。

【00014】この目的は請求項1にしたがった光導波体で達成される。製作処理法は請求項4に從属項をなしている。好ましい使用法は請求項5から11に記述されている。望ましい実施例は独立請求の範囲に開示されている。

【00015】請求項1に一致した高い有機物割合は、1以上の酸素の金属原子に対する炭素と酸素のグレーの数の割合を意味するものと理解される。

【00016】合成樹脂基板上の非有機導波体層を備えたこの発明による光導波体は高い屈折率の非有機層が合成樹脂基板の材料特性(例えば、経済的に好ましい構造と同様の破断応力そして低重量)と結合している長所を出している。このつむのモードを導通するために必要な層の厚さがより薄くなればなるほど、導波体の屈折率は高くなってゆく。高屈折率の非有機導波体層を備えた単一モード導波体は、TEOモードとTEMモードのみで導通するが、センサーの感度が屈折率とともに上昇するのでセンサー技術、特に表面センサー技術、の導波体を利用するときには特に意義がある。

【00017】プラスチック基板上の非有機導波体層の付加的な利点はプラスチック基板がフィルムとして形成で

きることである。厚さ約20ミクロンのフィルムは導波の伝導に無限のない導波体層で問題なく被覆され得る。合成樹脂フィルム材料は導波体が大きな断片数で製作できるため大量生産物として広い用途に用いられると云う利点を申し出る。プラスチックスフィルム材料の特性は導波体の最終製品への一連の処理をかなりの程度に簡単化している。

【00018】好ましくは、熱可塑化方法によって処理され得る合成樹脂は、特に熱可塑的に機械性のポリカーボネート、PMMA、ポリイミドまたはポリエステルは、基板材料として利用され得る。

【00019】熱可塑性プラスチックは、ポリアクリロニトリルによって、その表面上に、大きな製造費用をかけたいて、導波の組合と切断のために光学的格子を製作することができるという利点がある。

【00020】ポリカーボネートは良好な表面特性、即ち比較的低い表面粗さ、のフィルムになるのが好ましい。のみならず、ポリカーボネートへの光格子のポリアクリロニトリルは実験によって既によく証明されている。また、ポリカーボネートは有機導波体層の基板としても知られている。しかしながら、ポリカーボネート基板は引っかきに非常に敏感であるという欠点がある。ポリカーボネートは良好な温度安定性である；最大長期使用温度はほぼ135℃である。

【00021】PMMAは引っかきに対して非常に抵抗力があり、低い水吸収容量だが、ポリカーボネートのような温度安定性がない。PMMAの最大長期使用温度は約100℃にすぎず、そこでは導波体の被覆温度は非常に制限される。一般に、高い屈折率は非有機導波体層の製作中の高い基板温度で得られる。これに反してPMMAは、ちょうどポリカーボネートのように、容易にスタンプされるばかりでなく光構造化することができる。

【00022】ポリイミド基板は、比較的低い熱膨張のために、基板と非有機被覆の間に応力が他のプラスチックよりも低いという利点がある。更に、ポリアクリロニトリルによるまたは光構造による光屈折格子を備えたポリイミド基板を与えることができる。ポリイミドの長期使用温度は250℃以上で、ポリカーボネートのそれよりもかなり高い。それ故に、ポリイミド基板は高い被覆温度が可能であり高い屈折率の導波体を与えることができる。

【00023】非有機層はポリエステルに非常に良好な機械性を示す。更に、ポリエステル基板は同様に高い温度安定性(150-180℃の長期使用温度で、短期では200℃にもなる)であるため容易にスタンプされ得る。

【00024】更に適切な合成樹脂は、別名、PVCの長期使用温度は55℃まで、とポリスチレン(長期使用温度は0-75℃まで)であり、PCR、ポリウレタンまたはポリエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネートと可

じようにホットスタンピング技術に通している。

【0025】合成樹脂フィルムは基板材料として用いられることが好ましい。プラスチックフィルムは、エンドレステープとして採用されるが、連続コーリングスタンピング処理で光格子を与えることができる。基板表面上への格子製作の代替法は平坦な型枠を備えたプラスチックパネルの浮き出しである。各センサーチップはプラスチックフィルムからまたは導波体を被覆したパネルから容易にパンチすることによって作られる（即ちセンサー技術での光変換器としての使用のために）。

【0026】純粋な有機基板の代わりに、高い有機物割合の基板を使用することが可能である。いわゆるORMOCER材料は、ORGanically MODified CERamics—例えば、Greuer K.,そしてSchoter, G., ORMOCERs: "A Novel Class of Materials, First Product" ("新しいクラスの材料、第一製品展開")、FhG-Berichte 2 (1990)は、この目的に適している。これらのORMOCER材料は液相、即ち非熱可塑性プラスチック層のポリイミドの液相、から製造されたプラスチック層と同様に非加工状態で浮き出されるので結合切断格子が大きな製造費用なしで形成できる。

【0027】好ましくは、これらのORMOCER層は、または液相から製造されたプラスチック層は、バックリングプレートまたは非有機または有機材料のフィルムに付着される。このことは、一方では、被覆液体の表面張力によって光学的に高い特性の低い粗さ表面が簡単に製作できるが、他方では、非有機バックリング材料を使用すると、ORMOCERまたは合成樹脂を被覆したバックリングプレートまたはバックリングフィルムの層の熱膨張係数が導波体層の熱膨張係数と最も適合している（参照、この点では、例えば、G. Elsner et al., Thin Solid Films, 1985 (1990), 189-197, T. Oguchi et al., Electronics Letters, 27 (1991): 706-707）。

【0028】合成樹脂は非有機材料、例えば、ガラス、 SiO_2 、 TiO_2 、そしてその他、よりも実質的に高い熱膨張係数である。非有機層で有機基板を被覆すると、異なる熱膨張係数は、温度変化の場合に、導波体層の亀裂（クラック）形成につながる。しかしながら、薄い有機基板層（数 μm ）をガラスバックリングプレートに付着すると、例えば、異方性熱膨張係数が現れる。平面では、合成樹脂はバックリング材料のそれに近い値をとるが直交した膨張係数は合成樹脂材料のそれに近い値が観測される。全体では、横方向で、導波体層の熱膨張係数よりも実質的に高い程度に適合されるバックリング材料に類似した膨張係数を呈する。亀裂（クラック）形成傾向はしたがって減じる。

【0029】しかしながら、熱硬化性プラスチックまたは光構造化基板を使用するときに上述のタイプのバックリングプレートまたはフィルムに、例えば、引き延ばし法（drawing-down）または遠心法（centrifugal）によって被覆液体を与えることにより、これらを付着することが有利である。適当な被覆液体は液状の熱可塑性のポリイミドまたはポリイミドのフォトリソグランドである。この特徴は、低い粗さと、バックリングプレート、特にバックリングフィルム、そして導波体層の適合熱膨張率と、を備えた光学的に高特性の表面の簡単化された製造の前述の利点を申し出る。バックリングプレートまたはバックリングフィルム上の基板層の光学的回折格子または光学的微細構造（帯状導波体を製造するための）は浮き出しまたは光学的構造によって製作される。

【0030】非有機材料のプレートは好ましくはガラス、例えば、石灰（lime）ソーダガラスまたは水晶（クォーツ）ガラスから成っている。しかしながら、金属プレートも利用できる。

【0031】基板の層の厚さは $20\mu\text{m}$ と 2mm との間、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下であるべきだ。よって、基板はすぐに取り扱うことができそしてセンサーチップの製作と同様に簡単な仕方で打ち抜くことができる。基板がバックリングフィルムまたはプレートに付着されるときは、層の厚さは 0.1 と $50\mu\text{m}$ との間の、好ましくは 0.5 と $20\mu\text{m}$ との間にあるべきである。

【0032】このような層は光学的格子をスタンプするために十分な厚さがあるが、他方で、層の厚さの上限は、被覆技術の理由で確立されるのだが、また達成されていない。この発明による導波体は実質的に平坦な基板を呈する。この発明の線に沿った“実質的に平坦な”は基板が明確にわずかに平坦ではない、即ち、例えば、わずかに曲がっている、ということの意味している。

【0033】好ましくは、非有機導波体層は TiO_2 、 TiO_2 - SiO_2 混合物、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 Si 、 N 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 、または ZrO_2 から成っている。高い屈折率の導波体の製作のためのこれらの材料の使用は普通である。特に、知られた被覆方法が、例えば、PCVD、PICVDまたはイオン強化PVD処理が、利用される。これらの被覆はPCVD、PICVD方法によって簡単な仕方準備できそしてこれらの組成物の最初の材料は非常に安上がりであるから SiO_2 、 TiO_2 、または Si 、 N の導波体層は特に好ましい。

【0034】この発明による光導波体の減衰は典型的には $10\text{dB}/\text{cm}$ 以下である。好ましくは、減衰は $<5\text{dB}/\text{cm}$ で、特に $<3\text{dB}/\text{cm}$ より小さい。これらの値は導波体の導波の電版通路が表面で、センサー技術で光学的変換器とし導波体の付着に対して相対的に短い長さであるという要請から生じている；典型的には、この通

10

20

30

40

50

路は1に比べて短い。

【0035】積層された導波体への光として光の一種な光を結合するために、一つまたはいくつかの、異なる光回折格子を使用することが知られている。光回折格子は基板表面上に、同様にフロッピング基板の制限された領域上に形成できる。回折格子の固体表面設計は光を結合・切断するときの浪費が調整が効かるといふ利点がある。

【0036】この使用の格子構造は1から約50nmの構造深さの1000から5000nmの範囲であり、更に好ましくは1から20nmである。光回折格子は回折格子と同様に微細な彫り（ \sin^2 ）を格子として、即ち周期的に屈折率が変化する連続層として、設計できる。

【0037】表面セレーサー、特にバイポーラ、サーの光変換器としてこの発明による導波体を使用するときには特に、多回折として、特別に2回折（ $b1d1:f1a0t1ve$ ）と1ve、格子として、2回折格子を設計することは有利である。光導波体の結合・切断の手段として2回折格子は知られており、そしてEPA455, 067に記載されている。格子構造はその周波数スペクトルが2つの（多回折格子：いくつかの）基本成分を呈するならば“2回折（ $b1d1:f1a0t1ve$ ）”と呼ばれる。2回折格子は切断光として反射、伝送、特に直接に回折された成分モード間の方向分離に作用する。導通された光波の結合・切断が発生する導波体層に領域が部分的に重なっているけれども、このことはバックグラウンドのなみ、切断の後に導波体層に導通された光を放出することを実現している。

【0038】2回折格子構造は異なる周期と方向性の2つの格子の重ね合わせとして実現される。製作に関する詳細と“2回折格子結合器”の付加的な利点はEPA455, 067に開示されている。発明の別の好ましい実施例では、基板と導波体層との間に少なくとも1つの中間層が配置されている。

【0039】中間層は基板表面の粗さを改善するのに役立つ。商業的に可能な熱可塑性合成樹脂プリントまたはフィルムは、それらの製造処理法のために、高すぎるために使用できない表面粗さ（典型的には800nm、RMS値）を呈する。この粗さは伝導モードの大きな散乱損失をもたらす。基板の表面粗さは自乗で減衰に効いてくる。しかしながら、100nmの、好ましくは10nm以下の、粗さは表面セレーサー、特にバイポーラ、サーの光変換器としての使用に好ましいので、高い屈折率の、単一モードモードでの粗さ振動の散乱損失を最小にすることが必要である。中間層は好ましくは100nmの、より好ましくは10nm以下の、表面粗さを呈する。

【0040】有利なことに、基板表面に浮き出した光回折格子を備えた中間層は100に結合してその表面上に格子

構造を施す必要のない格子構造の回折効率と結合・切断効率を規定して弱めることが導かれる変換率を減らす。このことは光格子の製造時のバック・スタンプングにおいて特に技術的な利点がある。

【0041】合成樹脂プリントまたはフィルムはバック・スタンプングにおいて、金属型模はエレクトロプレーティングによってマスターから作られている。合成樹脂プリントまたはフィルムは合成樹脂のガラス転移温度まで加熱されそして金属型模でよくとどまらなければならない。その方法はローラー引き出し過程において全連続的に遂行され、そこではエレクトロプレーティングによって、加熱ロールに粘り付けられる金属フィルム（ μm ）が製作される。フィルムは200度以上に加熱され、そして2つのロールでプレスされて引き出され、これらの1つは粘り付けられて構造化された金属フィルムを備える。300nm以上の幅で引き出すロールは技術の状態で関係している。普通の応用に対して、例えば、シリカガラス安全要素の製造またはマイクロチップのためのいわゆるブリードフィルム（ μm ）の製造に対して、利用された構造（ μm ）の深さは約100nm以上の範囲である。しかしながら、光の結合・切断のためには、特別に、著しく小さい構造的（ μm ）の格子が必要であり、そこではマスターの製作においてより高い要請が満たされなければならない。構造深さの全格度はここでは最大100、好ましくはわずかに10以下である。格子の深さを望ましい量だけ減らす中間層の付着は普通の構造深さ（ほぼ100nm）の、そしてより大きい構造深さの全格度を有する金属フィルムは微細な光回折格子の製造に利用することかできる。

【0042】格子の望ましい回折と結合・切断効率が達成される程度まで簡単な仕方で中間層によって、引き出し処理法に続いて、格子の粗さが埋められる。ほぼ100nmの構造深さの金属フィルムを使用するとき、引き出し格子構造の深さの少なくとも1倍そして大きくなる10倍の中間層の厚さがこの目的のためには充分である。

【0043】時間の経過とともに特に摩擦によって引き出しフィルム特性が低下することが知られている。このことは引き出し基板表面のより大きな粗さによって結果的に導波層での減衰の増加に役となる。摩擦したスタンピングシステムによって作られた表面粗さを再びスタンピングするばかりでなく、中間層の厚さを経て、スタンピングされた格子の構造深さによって格子の回折効率と結合・切断効率とを簡単な仕方で再調整するという付加的な利点を中間層の付着は持っている。引き出しフィルム特性のこれらの減らされた要請はこの発明による導波体のより低額の製造費として現れる。

【0044】中間層の厚さを増大するにつれて、基板表面は後で直交して形成された場合の領域からますます遠ざかる。適切な厚さの中間層で、導波は境界領域でより

単に基板表面と相互作用するという事実により、散乱損失と吸収損失とが最小にされる。

【0045】中間層は一つのバッキの単一層として設計されるが、一つのバッキの層から成ることができるが、その場合には設計“中間層の厚さ”はこの発明の線に沿って全層バッキの厚さを意味すると理解されるべきである。簡単な製造のためにそして低額の製造費を維持するために、単一層の中間層の形成が好ましい。

【0046】適当な中間層は低い屈折率でありそして低い吸収率であり、そしてガラス状の、即ち非結晶性の構造を備えている。このことは非有機材料の層と同様に有機材料の層である。また、非有機的そして有機的成分の構成材料が採用できる。層区分は非有機のそして有機の個々の層で形成されている。好ましくは、真空過程、特に P C V D によって適用された導波体層のパッキンとして適しているところの中間層の材料が使用される。

【0047】中間層の適した材料の例は SiO_2 、 F または B の注入（ドープ）された SiO_2 、炭化水素の割合が基板の表面から連続的に減少している SiO_2 、 C 、 H 傾斜層である。好ましい実施例では、有機材料は非有機材料の場合よりも低い温度で強くなるので中間層は有機材料から成る。

【0048】別の好ましい実施例では、中間層は SiO_2 から成る。このことは中間層と導波体層とが真空処理法で結合して付着できるという利点がある。

【0049】有利なことに、導波体の感度は導波体層とパッキンとの間の屈折率の差によって決められるので中間層の材料の屈折率は基板材料の屈折率よりも小さいかまたは等しい。しかしながら、パッキンは光学的に活性である、即ち約 $5 \mu\text{m}$ の最小の厚さを呈するということがあらかじめ必要である。導波体層に TiO_2 を使用するとき、中間層は 1.3 と 1.6 との間の屈折率の材料から成っている。

【0050】化学的に両立しない二つの層の、例えば有機基板または有機中間層と非有機導波体層の、間に接着層を配することが有利である。この接着層はその熱膨脹係数が接合されるべき材料の中間にあり、そこでは既に層の改善された接着を与える熱膨脹特性の層の付着が得られる。好ましくは、 SiO_2 、 C 、 H 傾斜層が接着促進層として利用される、ここで再び、中間層の場合のように、炭化水素の割合が有機層から非有機層に連続的に減少している。

【0051】のみならず、有機基板に、または一般的に有機材料の層に、導波体層の一連の付着の間の有害な影響から有機層を保護するための保護層を、P C V D の処理によって付着するために使用するとき、特に有利であることがわかっていて、パッキン層の有機材料に依存して、エネルギー粒子（即ちイオン、電子等）、に対して導波体層の出発物質のプラズマ、即ち O^+ 原子、から保護するところの材料から保護層を選択することが有利で

ある。保護層に適合しているのは SiO_2 、または SiO_2 、 C 、 H 化合物である。好ましくは、保護層は SiO_2 から成っている。数 nm 、好ましくは 1 nm と 200 nm との間の層の厚さが適切である。この保護層は高い張力と低い吸収性でありそして導波体層が設計されている波長で光散乱しないように設計されている。 SiO_2 、 C 、 H 化合物使用するとき、保護層は接着促進層として同時に作用する。

【0052】好ましくは、後者を接着層と同様に保護層として作用するように適合させるところの材料から中間層は成っている。導波体層のセンサー技術と解析の種々の応用に対して、導波体層の限定された表面領域または全表面に非有機のまたは有機の材料のカバー層を付着することが有利であることが証明されている。カバー層は、例えば、特殊な化学的または物理的な性質のセンサー表面を与えるために役立つ。

【0053】材料 SiO_2 とポリスチレンの表面は解析的に意義のある役割を果たしている。 SiO_2 とポリスチレンのカバー層は発明の導波体層の表面センサー技術への使用に適合している。

【0054】表面解析（特に類似のクロマトグラフィ）の性質の異なった利用に対して、大きな内部表面積の多孔性材料、即ち多孔性 SiO_2 の使用は決定的に重要である。この発明の導波体層は、多孔性 SiO_2 のカバー層を備える、解析分野の光センサーとして使用（特に類似のクロマトグラフィ）に対して理想的な材料特性を呈する。

【0055】基板表面の光導波体層の構造は平坦な光導波体としてまたはいわゆる帯状導波体として設計される。帯状導波体はまたチャンネル導波体またはビームリッド導波体と呼ばれる。光センサーにおける平坦な導波体と帯状導波体の種々の応用は R u n c e , F r o o d , S P I E v o l . 1 5 8 7 (1 9 9 2) に記述されている。

【0056】平坦な光導波体において、基板表面に沿った導波の伝搬方向は自由に選択できる。導波の伝搬方向は、例えば、侵入する光ビームの方向の適当な選択による場合と同じように、結合格子の格子定数と方向付けとの適当な選択によって、制御することができる。

【0057】帯状導波体の場合には、波は基板表面上のあるかじめ決められたトラックに沿って導かれる。基板表面の平面は導波体の帯状形状構造によって限定される。帯状導波体の光の結合は、例えば、結合格子とともに生ずる。この接続では、結合格子の格子定数と方向付けそして侵入光の方向は帯状導波体における導波光のあるかじめ限定された伝搬方向を結合光波が呈するように選択されるべきである。

【0058】帯状導波体の製作には、帯状形状微細構造を備えた光導波体層化バッキが与えられるべきである。微細構造は基板表面かまたは基板と導波体層との間の中

な屈折率のプラスチックを使用すると、部分的な晒しは基板表面に平行な平面の屈折率変調を作り出す。

【0071】光回折格子は製作する別の処理法は光（特にUV光）への晒しと結合したポリマーフィルムの浮き出しでありそしてこのように加工される。しかしながら、基板表面に直接に格子を付着するよりもむしろ光回折格子がそれ自身の“格子層”を持つように配列することが有利である。この過程は便宜的である、例えば、時には回折格子は基板表面上の浮き彫り格子として与えられるべきではなくむしろ屈折率を周期的に変化する層として形成されるべきである。回折格子は、その屈折率が光に晒すことで、フォトリソグラフィック処理法によって上述のように簡単な仕方、可変される光屈折材料、例えばポリマー、から成るところの層の中に製作される。

【0072】光回折格子を製作するための更なる方法は注入モールドであり、例えば、A. Neyer et al., Proceedings of Integrated Photonics Research, 1992に記述されている。ORMOCER層の場合と同じように液相から製作されたプラスチックの場合には、光回折格子または光微細構造（帯状導波体）はプラスチック成形によって形成される。この過程では、液相で付着されたフィルムはまず乾燥される。この条件で、型枠の押圧によって成形される。成形条件には、フィルムは、例えばUV光または熱的作用によって加工されねばならない。UV的作用は、透明な型枠を使用することにより、後者に適用できる。

【0073】有機材料の中間層は浸す方法または遠心法によって付着される。中間層が液相で形成されたとき、液体の表面張力は格子構造と同様に基板表面の粗さのより顕著なレベルに導く。一般に、柱状構造を避けた緻密な層を生み出すあらゆる方法、例えば、プラズマ強化PICVD処理法、特にマイクロ波プラズマパルスCVD処理法、中でもイオンシパッタ処理法、は中間層を作るのに適している。PICVD方法は、この場合に中間層と導波体層が一つの真空処理法で付着されるので、SiO₂の中間層を作るのに好ましい。

【0074】導波体層ともちょうど同じように、保護層と接着促進層がPICVD、特にPICVD処理法によって同様に好ましく形成される。ガス交換システムを備えたPICVD装置のバッチ処理と同様に連続フィルム作成処理法によってこの発明による導波体が製造される。ここでは、一連に、中間層、接着促進層そして保護層そして導波体層が格子構造を与えられた基板に付着される。処理法に有利な変形では、格子の深さは中間層の層の厚さで決められる。格子構造の回折効率または結合切断効率を測定することによって行われる。回折効率の測定は格子構造を備えた基板上への被覆段階に先だつてここでは遂行される。結合切断効率の測定は導波体層が付着さ

れる被覆過程の間かまたは後で生ずる。このことはまた被覆段階での処理の経過を監視することをそして被覆処理の間に变化する条件に付着を成し遂げることを簡単な仕方、可能にしている。例えば、ロール浮き出し段階の浮き出しシムの使い減らしは、格子の変更された構造深さにつながるが、早期に認識されそして処理を妨害することなく、中間層の厚さを変更することによってある程度まで補償することができる。

【0075】基板材料によって、導波体層に対しての出發の基板のプラズマからのラジカル、即ちO1原子の衝突に対して保護層によって後者を保護することは有利である。数mmの層の厚さはこの目的には充分である。

【0076】発明は実施例を参照して下記により詳細に記述されている。Otte, J. et al., Proceedings SPIE vol. 1323 (1990): 39に開示されているマイクロ波PICVD装置で成し遂げられる。装置はガス噴霧器を備えた平行プレート反応器である。反応ガスはガス噴霧器を経て反応室へ導かれる。基板はマイクロ波（2.45GHz）に対して透過性の誘電体ベースプレート上に晒される。処理法の消費ガスはポンプによって放射状に排出される。

【0077】

【実施例1】

1. ポリカーボネート上にTiO₂からの単一モード導波体の製作、その表面は部分的領域で浮き出しによって構造化されまたはスムーズにされている。このように浮き出された構造は364nmの線間隔と10nmの変調深さとを備えた格子である。

処理パラメータ

(a) プラズマ前処理

ガス	: O ₂ ; または N ₂ ; または Ar
時間	: 5-300 s
圧力	: 0.5 mbar
流量	: 100 ml/min
パルス幅	: 1 ms
パルス間隔	: 90 ms

(b) 被覆

圧力	: 0.5 mbar
流量 TiO ₂	: 100 ml/min
パルス幅	: 1 ms
パルス間隔	: 90 ms
被覆速度	: 400 nm/min
層厚さ	: 140 nm
基板	: ポリカーボネート

厚さ 1.5 mm

直径 100 mm

基板温度 60°C

被覆操作は一度は保護層を付着してそして一度は保護層に付着なしでそしてまたは技術の状態によっては接着促

進法を使用して遂行される。両方の場合には、TE波の損失は 2.5 dB/cm である。

【0078】

【実施例1】

0. ガラスプレート (AF43, $d=0.55 \text{ mm}$, DESAG, Gruenenglan, FRG.) 上のTiO₂からの単一モード導波体の製造はほぼ $1 \mu\text{m}$ の厚さの熱可塑性プラスチックのポリイミドフィルムで被覆される。 ("Material" 0218, Oiba-Oeigy, Basel, Switzerland). 被覆段階での基板温度は 90°C であった。

処理パラメータ

(a) プラズマ前処理

ガス : O₂; またはN₂; またはAr

間隔 : $5-30 \text{ s}$

圧力 : 0.8 mbar

流量 : 100 ml/min

パルス幅 : 1 ms

パルス間隔 : 90 ms

(b) 被覆 : SiO₂ の保護層

(層厚さ: 13 nm)

圧力 : 0.8 mbar

流量HMDS : 10 ml/min

流量O₂ : 90 ml/min

パルス幅 : 0.8 ms

パルス間隔 : 90 ms

被覆速度 : 150 nm/min

(c) 被覆 : SiO₂ の導波体

(層厚さ: 140 nm)

圧力 : 0.8 mbar

流量TEOS : 5 ml/min

流量O₂ : 95 ml/min

パルス幅 : 0.8 ms

パルス間隔 : 90 ms

被覆速度 : 47 nm/min

TE波に対する損失 : 2.5 dB/cm

【0079】

【実施例3】

3. TUV-補修し得るORMOCERで被覆されたガラスプレート (AF43, $d=0.55 \text{ mm}$, DESAG, Gruenenglan, FRG.) 上のTiO₂からの単一モード導波体の製作。

処理パラメータ

(a) プラズマ前処理

ガス : O₂; またはN₂; またはAr

間隔 : $5-30 \text{ s}$

圧力 : 0.8 mbar

流量 : 100 ml/min

パルス幅 : 1 ms

パルス間隔 : 90 ms

(b) 被覆

圧力 : 0.8 mbar

流量TEOS : 4 ml/min

流量O₂ : 100 ml/min

パルス幅 : 1 ms

パルス間隔 : 90 ms

被覆速度 : 150 nm/min

層厚さ : 140 nm

基板 : ORMOCER層、厚さ $2 \mu\text{m}$, ガラス上

基板温度 : 120°C

TE波に対する損失 : 2.5 dB/cm

【0080】

【実施例4】

4. 50 nm の厚さのSiO₂の中間層を備えた実施例1におけるようにポリカーボネート基板上のTiO₂からの単一モード導波体の製作

処理パラメータ、中間層

圧力 : 0.8 mbar

流量HMDS : 10 ml/min

流量O₂ : 90 ml/min

パルス幅 : 0.8 ms

パルス間隔 : 90 ms

被覆速度 : 150 nm/min

(プラズマ前処理、導波体層の付着、実施例1に類似した格子構造)

中間層の付加的な付着のため、 0.5 mm の構造領域 (中間層なし) の伝導TEモードの伝搬通路は 5 mm にまで増大した。

【0081】上記の実施例から生ずるすべての被覆は亀裂 (クラック) がなく、(MIL-M-13508-Cによる) 接着力を示し、そして 25°C の水の中と同様に -45°C と 100°C の相対湿度での数日の貯蔵に耐える。被覆されたポリカーボネートフィルムは同様に室温と 90°C との間のダメージ無しで30回の温度サイクルに耐える。その間、被覆された側は蒸留水に連続的に接触している。

【図面の簡単な説明】

【図1】平坦な光導波体の断面を示している。

【図2】バックグランド上にポリイミドまたはORMOCER層を備えた平坦な光導波体の断面を示している。

【図3】中間層を備えた平坦な光導波体の断面を示している。

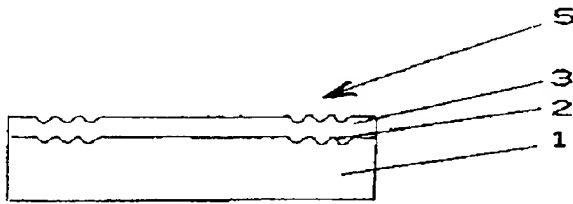
【図4】格子層を備えた平坦な導波体の断面を示している。

【図5】発明の別の実施例による平坦な光導波体の断面を示している。図1において、導波体層1を示す平坦な光導波体の断面が図示されている。導波体層の付着に先行して、格子と格子間に付された部分の基板表面に

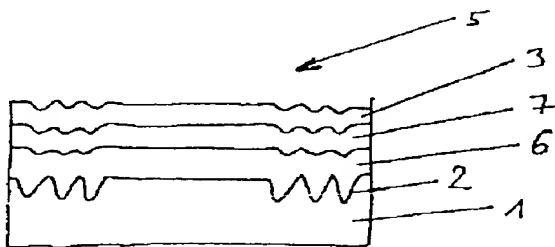
21

スタンプされている。図 2 は平坦な光導波体の別の実施例を示している。付加的なバッキングプレート 4 上に、ORMOCER 層 1 が基板として付着され、そして二つの格子 2 は同様にそこで浮き出されている。導波体層 3 は ORMOCER 層 1 に付着している。中間層 6 を備えた実施例が図 3 に示されている。中間層は光回折格子のスムーズ化にそしてしかも構造深さの減少につながっている。図 4 において、平坦な光導波体 5 は付加的にカバ

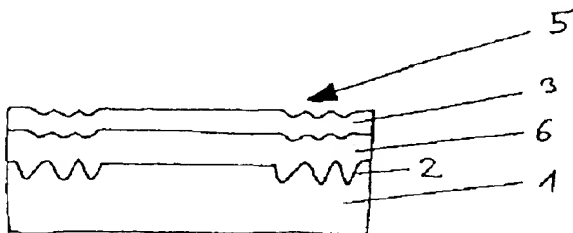
【図 1】



【図 3】



【図 5】



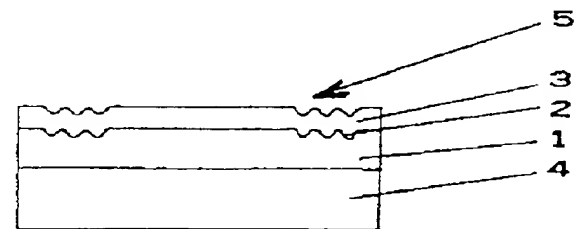
22

一層を備えた導波体層 3 上に被覆される。図 5 は保護と接着の層 7 が有機材料からなる中間層と非有機導波体層 3 との間に配置されていることを示している。

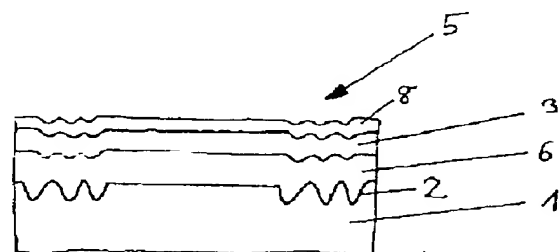
【符号の説明】

1…基板、2…光回折格子、3…導波体層、4…バッキングフィルム、5…平坦な光導波体、6…中間層、7…保護層、8…カバー層。

【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(71) 出願人 5 9 2 2 1 4 4 3 8
 ホフマン・ラ・ロッシュ・アーゲー
 Hoffmann-La Roche A G
 スイス国、シーエッチー 4 0 0 2 パーゼル、グレンザッシャー・シュトラッセ 1
 2 4

(72) 発明者 ラルフ・ケルステン
 ドイツ連邦共和国、6 2 3 9 プレムクル、アム・ケーニヒスパーグ 4 2
 (72) 発明者 ディーター・クラウス
 ドイツ連邦共和国、6 5 0 0 マイニンツ
 2 1、オーシデン・ヴェーク 4

71. 発明者 エーゲン・オッナー
ドイツ連邦共和国、65311 マインツ
グラーブ・シュタイン 116
72. 発明者 フォンター・グスタフ
ドイツ連邦共和国、65311 マインツ
グラーブ・シュタイン 116
73. 発明者 エルネス・ゼグナー
ドイツ連邦共和国、65341 シュトット
ガート、アルテ・シュタイン 7
74. 発明者 クリストフ・ファティンガー
スイス国、シーニッテ 4249 ブラウ
エン、エムメンガッセ 7

